

PAT-NO: JP354160587A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54160587 A

TITLE: OXIDATION CATALYST FOR ESTER CARBOXYLATE PRODUCTION

PUBN-DATE: December 19, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAMURA, NOBUHIRO

IKEDA, MASANORI

TANABE, MASANORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP53024465

APPL-DATE: March 6, 1978

INT-CL (IPC): B01J023/64, B01J027/06 , C07C067/05

ABSTRACT:

PURPOSE: A highly selective oxidation catalyst for carboxylate ester production having good production rate per Pd unit weight is provided by incorporating Pd metal, V metal or V compounds, and I single body or I compounds into carrier bodies.

CONSTITUTION: The above catalyst consists of carrier such as active carbon, silica gel, alumina gel, etc. which contains V metal or V compounds in 0.01 to 5, preferably 0.1 to 2 gram atoms as metal, and I single body or I compounds in 0.1 to 5, preferably 0.5 to 2 gram atoms as I atom per one atom of Pd metal. The Pd metal content in the carrier is not restricted, but 0.5 to 10 wt% of Pd metal per 100 wt% of the carrier is preferable. This catalyst is suited to oxidize conjugated dienes, olefins, aromatic hydrocarbons in the presence of carboxylic acid and molecular oxygen to produce ester carboxylate.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公開
⑪公開特許公報 (A) 昭54-160587

⑫Int. Cl.⁸ 識別記号 ⑬日本分類
B 01 J 23/64 102 13(9) G 33
B 01 J 27/06 // 16 B 602.2
C 07 C 67/05

⑭内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)12月19日
7624-4G 7059-4G 6347-4H
⑯発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭カルボン酸エステル製造用酸化触媒

⑭特 願 昭53-24465

⑭出 願 昭53(1978)3月6日

⑭發 明 者 田村亘弘

富士市駿島2番地の1 旭化成
工業株式会社内

同

池田正紀

富士市駿島2番地の1 旭化成

工業株式会社内

⑭發 明 者 田辺正紀

倉敷市東富井1005の1 大高ア
パート3-0909

⑭出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜一丁目2番6
号

⑭代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

目 錄

1. 発明の名前

カルボン酸エステル製造用酸化触媒

2. 特許請求の範囲

1. ①パラジウム金属、②パナジウム金属もしくはパナジウム化合物及び③沃素単体もしくは沃素化合物を担体に担持させて成るカルボン酸エステル製造用酸化触媒。

2. 前記担体が活性質である特許請求の範囲第1項記載の触媒。

3. 前記触媒の担持成分組成が、パラジウム金属:タグラム原子に対し、パナジウム金属もしくはパナジウム化合物(金属として)0.01~5タグラム原子及び沃素単体もしくは沃素化合物(沃素として)0.1~5タグラム原子である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、カルボン酸エステル製造用酸化触媒に関するもので、更に詳しくは、共役ジエン類、オレフィン

類又は芳香族炭化水素類をカルボン酸の存在下に酸化してカルボン酸エステルを製造するのに好適な触媒に関するもの。

前記したようなエスカル化反応の触媒として、パラジウムを主成分とする各種触媒が既に知られている。しかしながら、パラジウムは非常に高価であるので、前記したようなカルボン酸エステルを経済的に有効に製造するためには、パラジウム単位重量当たりの生産性を高くすることが要求されるが、従来公知の触媒の単位パラジウム重量当たりの生産性は必ずしも満足なものとは言えず、当該生産性の向上が望まれていた。

本発明者らは、先に、パラジウム金属と沃素単体もしくは沃素化合物とからなる触媒を用いることにより1,3-ブタジエンとカルボン酸及び分子状酸素とから組成して選択性良く1,4-ジアシロキシブテン-2が製造できる事を見出した(特開昭52-125107号及び同53-131518号公報参照)。

そこで、本発明者らは、パラジウム金属と沃素

单体もしくは沃素化合物とからなる触媒触媒の高活性を維持しつつ、ペラジウム単位重量当たりのカルボン酸エステルの生産性を高めるべく側面検討した結果、(i)ペラジウム金属、(ii)パナジウム金属もしくはペナジウム化合物及び単沃素单体もしくは沃素化合物を担体に把持させて成る触媒を用いることにより、共役ジエン類、オレフィン類または芳香族炭化水素類が、カルボン酸および分子状酸素の存在下に高活性率でかつ単位ペラジウム重量当たりの生産性良くカルボン酸エステルに転化する事を見い出し本発明を完成するに至った。

本発明に係るカルボン酸エステル製造用触化触媒は、(i)ペラジウム金属、(ii)パナジウム金属もしくはペナジウム化合物及び単沃素单体もしくは沃素化合物を担体に把持させて成る。

本発明の触媒は、すじめ常法に従って担体に把持したペラジウム金属又は市販の担体付きペラジウム金属触媒に、パナジウム化合物と、沃素单体もしくは沃素化合物とを同時に個々に把持させて製造することもできるし、また適当な担体にペ

ラジウム化合物とパナジウム化合物を含混させた後、これを還元した後担素单体もしくは沃素化合物を把持させて製造することもできる。後者の場合には還元剤としては従来使用されている任意のものを用いることができ、例えば、メタノール、ホルムアルデヒド、ヒドラシン、水素などを好適に使用できる。

本発明の触媒の調製に使用されるペラジウム化合物は、担体に把持させるのに使用できる任意の化合物を含み、そのような化合物としては、例えばヘキサン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩もしくはこれらの錯体などがあげられる。なか、前述の通り、常法により調製された標準な担体付きペラジウムを使用することもできる。

本発明に使用されるパナジウム化合物は、担体付きペラジウムに把持可能なものであれば、任意のものを使用することができ、そのような化合物としては、例えば、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、カルトバナジン酸ナトリウム等のバナジン酸塩、硫酸バナジル、シュ

ウ酸バナジル、バナジルアセチルアセトナート、バナジル-p-トルエンスルホネートなどのオキシバナジウム化合物などが挙げられる。

本発明の触媒には沃素单体又は沃素化合物が用いられるが、本発明に使用される沃素化合物は、触媒調製時又はカルボン酸中の反応条件下で沃素イオン、沃素酸イオン又は沃素单体を過量するものであればよい。このような沃素化合物としては、例えば、沃化水素：沃化アンモニウム、沃化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラエチルアンモニウム、沃化テトラノルマルブチルアンモニウムなどの沃化アンモニウム錯体；沃化リチウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化ルビジウム、沃化セシウムなどのアルカリ金属沃化物；沃化メチル、沃化エチル、沃化イソブチル、沃化ノルマルブチル、沃化メチレン、沃化ベンジルなどの有機沃化物；沃素酸カリウム、沃素酸ナトリウム、沃素酸カリウム、沃素酸鉄、沃素酸アンモニウムなどの沃素酸塩；沃素酸および酸化沃素が挙げられる。

本発明の触媒の組成は、ペラジウム金属1グラム原子に対し、パナジウム金属又はパナジウム化合物は金属として0.1～5グラム原子の範囲が好ましく、特に好ましくは0.1～2グラム原子の範囲である。一方、ペラジウム金属と沃素成分との比は、ペラジウム金属1グラム原子に対し、沃素成分が沃素原子として1～5グラム原子の範囲であるのが好ましく、特に好ましくは0.5～2グラム原子の範囲である。

本発明の触媒に使用する担体としては、通常の触媒に用いられる一般的な不活性担体、例えば活性炭、シリカゲル、アルミナなどを使用できる。特に好ましい担体は活性炭である。触媒成分の担体に対する把持量には特に規定はないが、触媒活性、経済性、操作性などを勘案して通常、担体重量に対しペラジウム金属を0.5～1.0重量%把持させる。

本発明に係るカルボン酸エステル製造用触化触媒は、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-シクロヘキサジエンなどの共役ジエン類、

エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類又はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類と、カルボン酸及び分子状酸素とからカルボン酸エステル類を製造する反応の熱量として好適である。

本発明の熱量を用いる前記カルボン酸エステルの製造反応に使用するカルボン酸は、特に制限はないが、脂肪族2～6の脂肪族カルボン酸が好適しく、脂肪酸が特に好ましい。

本発明に係る熱量を用いる前記反応は、気相反応又は液相反応のどちらでも採用できる。また、反応は常圧又は加圧下で実施することができ、加圧の場合は150気圧(ダージ圧)以下で実施するのが好ましい。反応温度は50～250℃が好適しく、特に好ましい温度は、60～130℃である。

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

メタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)0.146
グラム(1.25ミリモル)および沃素酸カリウム

ナジン酸アンモニウム0.25ミリモルを、実施例3ではメタバナジン酸アンモニウム0.75ミリモルを、実施例4ではメタバナジン酸アンモニウム2.5ミリモルを、実施例5では硫酸バナジル0.25ミリモルを、実施例6ではメタバナジン酸ナトリウム0.75ミリモルを、実施例7ではオルトバナジン酸ナトリウム0.75ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして熱量を調査した。

このようにして調査した熱量のそれぞれを用いて実施例1の反応を繰り返した。結果を表-1に示す。

実施例8

沃素酸カリウムの代わりに沃化ルビジウム2.5ミリモルを使用した以外は、実施例1と同様にして熱量を調査し、これを用いて実施例1の反応を繰り返した。結果を表-1に示す。

実施例9

メタバナジン酸アンモニウム0.146グラム(1.25ミリモル)を水100mLに溶解し、その水溶液に日本エンダルヘルト社製2.6パラジウム

特開昭54-160587(3)

0.535グラム(2.5ミリモル)を水100mLに溶解し、その水溶液に日本エンダルヘルト社製2.6パラジウムカーボン粉末1.32グラム(パラジウム金属として2.5ミリグラム原子相当)を溶解しながら添加した。次いで、水蒸気浴上で水を蒸発乾燥してから、120℃で2時間真空乾燥した。

このようにして調査した熱量を、酢酸100mLとともに搅拌器、過滤冷却器、ガス導入管および温度計を備えた200mL四つロフラスコに入れ、100℃に加熱してから、1,3-ブタジエン及び酸素を各々40mL/minの速度でガス導入管より充填した。

1時間反応させた後、熱量を測定し、その熱量をガスクロマトグラフィーで分析したところ、

1,4-ジアセトキシブテン-2とごく少量の
3,4-ジアセトキシブテン-1が生成していた。

結果は表-1に示す。

実施例3～7

実施例1で用いたメタバナジン酸アンモニウム1.25ミリモルの代わりに、実施例3ではメタバ

ナジン酸アンモニウム0.25ミリモルを、実施例3ではメタバナジン酸アンモニウム0.75ミリモルを、実施例4ではメタバナジン酸アンモニウム2.5ミリモルを、実施例5では硫酸バナジル0.25ミリモルを、実施例6ではメタバナジン酸ナトリウム0.75ミリモルを、実施例7ではオルトバナジン酸ナトリウム0.75ミリモルを用いた以外は、実施例1と同様にして熱量を調査した。

このようにして調査した熱量を含む硫酸バナジル100mLをそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして実施例1の反応を実施した。結果は表-1に示す。

比較例1

メタバナジン酸アンモニウムを使用しなかった以外は実施例1と同様にして熱量を調査し、これを用いて実施例1の反応を繰り返した。結果を表-1に示す。

以下余白

1-4-ジアセトキシブ テン-2重水素化物		1-4-ジアセトキシブ テン-2重水素化物											
ジアセトキシブ テン-2重水素化物 (g/100ml)	2.45	1.61	2.38	1.50	2.19	1.66	2.16	1.61	2.17	1.61	2.17	1.61	2.17
メタバナジン酸 (カリウム)(g/100ml)	KIO ₄ (25)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ベニシウム(カリウム)(g/100ml)	NH ₄ VO ₃ (125)	(625)	(675)	(25)	VO ₃ O ₄ (95)	NaVO ₃ (675)	Na ₂ VO ₄ ·3H ₂ O(125)	NH ₄ VO ₃ (675)	-	-	-	-	-
重 水 素 化 物 (g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

(注) 1-4-ジアセトキシブテン-2とジアセトキシブテン-1の合計量。

5

実施例 10

1-3-ブタジエンの代わりにイソブチレンを400ml/mの速度で流した以外は実施例1の触媒を用いて実施例1と同様の反応を実施した。その結果、メタリルアセテート0.67グラムが生成した。

5

実施例 11

1-3-ブタジエンの代わりに酢酸溶液にトルエン30mlを加えて反応させた以外は、実施例1の触媒を用いて実施例1と同様の反応を実施した。その結果、0.58グラムのベンジルアセテートが生成した。

10

実施例 12

メタバナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃)0.025
グラム(0.25ミリモル)とシユウ酸0.2グラム
を水10mlに溶解して均一溶液を調製し、この水
溶液を堿化パラジウム0.443グラム(2.5ミリ
モル)を溶解した0.1mol/L塩酸水溶液50mlと混
合した。この溶液に30~50メッシュのヤシガラ
活性炭5グラムを投擲して2時間放置後、水浴

15

20

上で水を蒸発乾燥した。この活性炭担持物をガラ
ス反応管に充填し、先ず、150℃で塗炭ガスを
200ml/mの速度で2時間通じて乾燥し、次い
で、300℃で昇温して水素ガスを200ml/m
の速度で3時間通じて還元処理し、その後充分水
洗し、120℃で2時間真空乾燥した。このよう
にして調製した活性炭担持パラジウム-バナジ
ム触媒を活性炭0.122グラム(1.0ミリグラ
ム原子)を溶解した酢酸溶液100mlに投擲して
活性炭単体を拘束した。

このようにして調製した触媒を含む酢酸溶液
100mlをそのまま攪拌器、電熱冷却器、ガス導
入管及び温度計を備えた300ml四つロフラスコ
に入れ、100℃に加熱してから1-3-ブタジ
エン及び酢酸をそれぞれ40ml/mの速度でガス
導入管より流した。1時間反応させた後、反応液
から触媒を分離し、その液をガスクロマトグラ
フィーで分析したところ、1-4-ジアセトキシ
ブテン-2とごく少量の3-4-ジアセトキシブ
テン-1が生成していた。結果は表-3に示す。

実施例 13

メタバナジン酸アンモニウムおよびシユウ酸の
使用量を3倍にし、更に活性炭の使用量を3グラ
ムから1.8グラムに増加させた以外は、実施例
1-2と同様にして触媒を調製し、これを用いて実
施例1-2の反応を繰り返した。結果は表-2に示
す。

5

比較例 2

メタバナジン酸アンモニウム水溶液を用いなか
った以外は、実施例1-2と同様にして触媒を調製
し、実施例1-2の反応を繰り返した。結果は表-
2に示す。

10

比較例 3

活性炭を拘束させなかった以外は実施例1-2と同
様にして触媒を調製し、これを用いて実施例1-2
の反応を繰り返した。結果は表-2に示す。

15

比較例 4

メタバナジン酸アンモニウム及び活性炭のい
ずれも使用せずに実施例1-2と同様にしてパラジ
ウム触媒を調製し、これを用いて実施例1-2の反

20

応を繰り返した。結果は表-2に示す。

表-2

組	バナジウム化合物 (ミリモル)	沃素 (ミリグラム原子)	ジアセトキシブテン 生成量 (g/mmol) [*]	1,4-ジアセトキシブ テン-3選択率(%) ^{**}
実施例 1,2	NH ₄ VO ₃ (0.25)	I ₂ (1.0)	1.66	99
〃 3,4	〃 (1.25)	〃	2.85	95
比較例 2	なし	〃	0.94	99
〃 3	NH ₄ VO ₃ (0.25)	なし	0.37	8.6
〃 4	なし	〃	0.45	7.1

(注) * : 1,4-ジアセトキシブテン-2と3,4-ジアセトキシブテン-1の合計量。

** : ジアセトキシブテン生成量中の1,4-ジアセトキシブテン-2の含有率。

実施例 14

メタバナジン酸アンモニウム 0.145 グラム (1.25 ミリモル) とシユウ酸 1.0 グラムを水 5.0 mL に溶解して均一溶液を調製し、この水溶液を塩化パラジウム 0.1443 グラム (2.5 ミリモル) を溶解した 0.1 構成塩酸水溶液 5.0 mL と混合した。この溶液に 30~50 メッシュのヤシガラ活性炭 1.2 グラムを浸漬して 2 時間放置後、水浴上で水を蒸発乾固した。この活性炭持物をガラス反応管に充填し、先ず 150 °C で窒素ガスを 200 mL/min の速度で 2 時間通じて乾燥し、次いで 300 °C にて昇温して水素ガスを 200 mL/min の速度で 2 時間通じて還元乾燥し、その後充分水洗した。このようにして調製した活性炭持物パラジウム-バナジウム触媒を沃素酸カリウム 0.835 グラム (2.5 ミリモル) を含む水溶液 5.0 mL に浸漬し、2 時間放置後、水浴上で水を蒸発乾固し、さらに 120 °C で 2 時間真空乾燥した。

このようにして調製した触媒を床数 1.00 m² に添加して得た触媒を用いて実施例 1,2 の反応を繰

り返した。結果は表-3に示す。

実施例 15

メタバナジン酸アンモニウム-シユウ酸水溶液の代わりに、シユウ酸バナジル (VOC₂O₅) 0.194 グラム (1.25 ミリモル) を溶解した水溶液を用いた以外は実施例 1,4 と同様にして触媒を調製し、この触媒を用いて実施例 1,4 の反応を実施した。結果は表-3に示す。

比較例 5

メタバナジン酸アンモニウム-シユウ酸水溶液を使用しなかった以外は、実施例 1,4 と同様にして触媒を調製し、これを用いて実施例 1,4 の反応を繰り返した。結果は表-3に示す。

以下余白

15

20

実施例16

1, 3-ブタジエンの代わりにイソブチレンを40 ml/mの速度で流した以外は実施例1, 2の触媒を用いて実施例1, 2と同様の反応を実施した。その結果、メタリアルセテート0.53グラムが生成した。

実施例17

1, 3-ブタジエンの代わりに酢酸溶液にトルエン30 mlを加えて反応させた以外は、実施例1, 2の触媒を用いて実施例1, 2と同様の反応を実施した。その結果、0.48グラムのベンジルアルセテートが生成した。

	1, 4-ジアセチルブタン ジアセチルブタン アセチルブタン	1, 4-ジアセチルブタン ジアセチルブタン アセチルブタン	9.9 9.9 9.9
	次第にカリウム (カリモル)	生成量 (g/hr)	2.23 2.06 2.20
	NH ₄ VO ₄ (15%)	KIO ₃ (15%)	- - -
比	1.4 1.6	VOCl ₄ (15%)	なし なし なし

(注) *: 1, 4-ジアセチルブタンと1, 4-ジアセチルブタン中の1, 4-ジアセチルブタン
の含有量。
-1: の合計量。

特許出願人
旭化成工業株式会社

15

特許出願代理人

周之政之

木曾田口和

井澤西石

井澤十山

10

20